

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000458

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0403002
Filing date: 23 March 2004 (23.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 09 May 2005 (09.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 1 FEV. 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

REPRODUCTION

ETABLISSEMENT PUBLIC NATIONAL

CRÉE PAR LA LOI N° 51-444 DU 19 AVRIL 1951





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

REMISE DES PIÈCES DATE 23 MARS 2004 LIEU INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 23 MARS 2004 PAR L'INPI		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 540 W / 260899 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL DODIN Catherine - D.I.P.I 25-29 Quai Aulagnier 92600 ASNIERES France	
Vos références pour ce dossier (facultatif) OA04140/CD			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date / /
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date / /
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date / /
Demande de brevet initiale		N°	Date / /
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composés monomériques possédant des propriétés optiques, polymères les comprenant et utilisation			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° Pays ou organisation Date / / N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008	PARIS
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.83.73	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 15 MARS 2004 LIEU 75 INPI PARIS B N° D'ENREGISTREMENT 0403002 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		OA04140/CD	
6 MANDATAIRE			
Nom		DODIN	
Prénom		Catherine	
Cabinet ou Société		L'ORÉAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	25-29 Quai Aulagnier	
	Code postal et ville	92600	ASNIERES Cedex
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.47.56.83.73	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.47.56.73.88	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Catherine DODIN 23 Mars 2004		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

La présente invention a trait à de nouveaux composés monomériques présentant des propriétés optiques, notamment de fluorescence, ainsi qu'aux polymères susceptibles d'être préparés à partir de ces composés.

5 On connaît par exemple par EP728745 des dérivés de 1,8-naphthalimides qui peuvent être employés à titre de monomères pour préparer des polymères ayant des groupements photoluminescents dans la chaîne polymérique. Ces polymères trouvent notamment une application dans les dispositifs électroluminescents. Toutefois ces monomères et les polymères en dérivant, ne proposent qu'une palette
10 de couleur limitée, peu compatible avec une utilisation dans le domaine cosmétique.

La présente invention a pour but de proposer de nouveaux monomères et des polymères les comprenant, présentant de bonnes propriétés optiques et susceptibles
15 d'être préparés plus aisément que ceux de l'art antérieur.

Notamment en vue d'une exploitation industrielle, on recherche des composés, monomères et polymères, dont la réactivité est élevée ce qui permet un temps de réaction (polymérisation) court.

20 On recherche également des monomères et polymères présentant de bonnes propriétés optiques, avec une palette de couleur étendue, et susceptibles d'être employés en cosmétique.

Un objet de la présente invention est un composé monomérique de formule (I) telle que définie ci-après.
25

Un autre objet de l'invention est un polymère comprenant au moins un tel composé monomérique.

30 Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'au moins un tel composé monomérique ou d'un tel polymère le comprenant, dans une composition, pour conférer à ladite composition des effets optiques, notamment de fluorescence.

On a constaté qu'avec les composés selon la présente invention, la polymérisation est plus aisée, notamment de par la présence d'un groupement espaceur (G).
35

Par ailleurs, les monomères selon l'invention permettent l'obtention de polymères présentant une bonne liposolubilité, ce qui facilite leur mise en œuvre ultérieure, notamment dans les compositions cosmétiques qui comprennent généralement
40 une phase grasse.

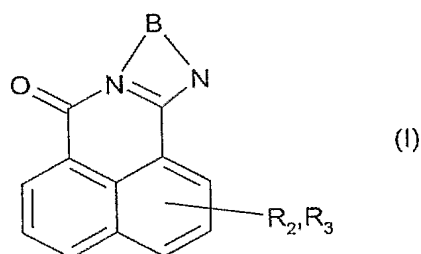
En outre, les monomères selon l'invention, et les polymères les comprenant, peuvent présenter, selon la nature des substituants, une variabilité de couleur importante, pouvant aller du jaune au rouge/violet. Ceci permet de disposer d'une gamme de composés, appartenant à la même famille chimique, et donc se formulant de manière similaire, qui proposent des diversités de couleurs ou de propriétés optiques remarquables; ceci facilite notamment le travail des formulateurs en leur permettant de garder une architecture commune à l'ensemble de leurs compositions, quel que soit les polymères à propriété optique employés.

Grâce à l'invention, on peut moduler les propriétés optiques des composés monomériques et des polymères en résultant: ainsi, d'une manière générale, lorsque le groupement X est un oxygène, le monomère résultant sera plutôt de couleur jaune/orange; lorsque le groupement X comprend un atome d'azote, le monomère résultant sera plutôt dans le domaine du rouge.

Par ailleurs, on a constaté que les monomères selon l'invention et les polymères les comprenant, présentent de bonnes propriétés de fluorescence. On rappelle que les composés fluorescents absorbent dans l'ultraviolet et dans le visible, et réémettent de l'énergie par fluorescence pour une longueur d'onde comprise entre 380 nm et 830 nm.

En outre, les polymères selon l'invention présentent l'avantage de se démaquiller plus facilement que des composés monomoléculaires fluorescents de l'art antérieur.

Les composés monomériques selon l'invention répondent à la formule (I) suivante:



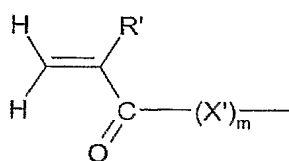
dans laquelle :

- R₂ et R₃, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -X-G-P (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R₂ et/ou R₃ représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

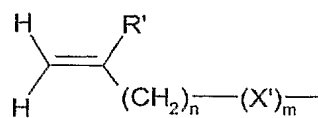
- X est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR- avec R représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

- G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

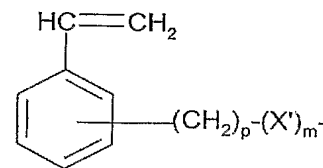
- P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

20

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,

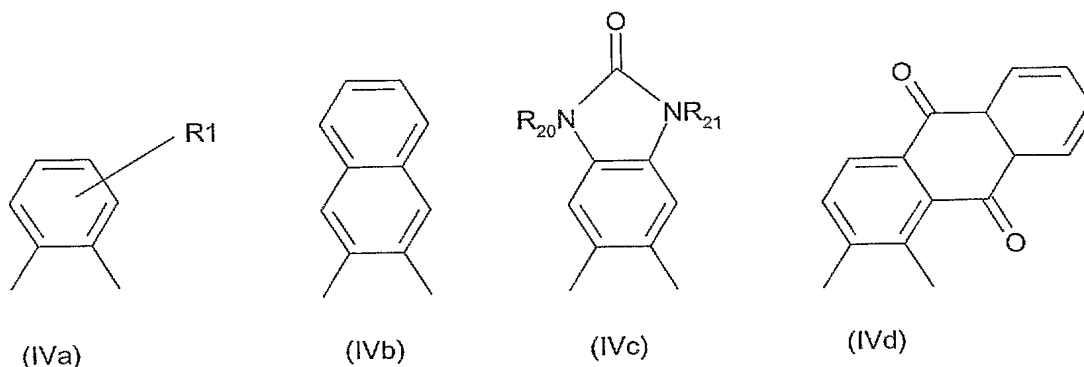
- X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; de préférence X' représente O;

25

- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.

30

- B représente l'un des groupements aromatiques divalents suivants (IVa) à (IVd) :



dans lesquels :

- R1 est un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes;
- R20 et R21 sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-8, un radical cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle, cyclododécyle, benzyle, naphthyle ou phényle;

à l'exclusion des composés pour lesquels, simultanément, P est de formule (IIIa), X' est O, m = 1, X est NH et B est de formule (IVc).

Dans la présente invention, on entend par 'radical cyclique' un radical monocyclique ou polycyclique, qui se présente donc lui-même sous forme d'un ou plusieurs cycles, saturés et/ou insaturés, éventuellement substitués (par exemple cyclohexyle, cyclodécyle, benzyle ou fluorényle), mais également un radical qui comprend un ou plusieurs desdits cycles (par exemple p-tertbutylcyclohexyle ou 4-hydroxybenzyle).

Dans la présente invention, on entend par 'radical saturé et/ou insaturé', les radicaux totalement saturés, les radicaux totalement insaturés, y compris aromatiques, ainsi que les radicaux comportant une ou plusieurs doubles et/ou triples liaisons, le reste des liaisons étant des liaisons simples.

De préférence, R2 est un atome d'hydrogène, et donc R3 un groupement de formule (II).

Dans ledit groupement de formule (II), X est de préférence choisi parmi -O-, -NH- et -NR- avec R représentant préférentiellement un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 2 à 18, notamment 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

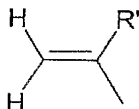
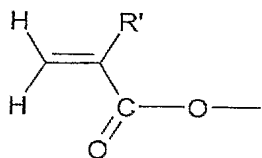
Notamment R peut être un radical éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, cyclooctyle, décyle, cyclodécyle, dodécyle, cyclododécyle, phényle ou benzyle.

Préférentiellement, X est choisi parmi -NH- et -NR- avec R représentant un cyclohexyle.

Toutefois, lorsque X est égal à NR, alors B est de préférence différent de la formule (IVa).

- 10 Le radical divalent G est de préférence un radical hydrocarboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si.
- 15 Préférentiellement G est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents linéaires ou ramifiés, saturés comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné saturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone.
- 20 Ainsi G peut être choisi parmi les radicaux éthylène, n-propylène, isopropylène (ou méthyl-1 éthylène et méthyl-2 éthylène), n-butylène, isobutylène, pentylène notamment n-pentylène, hexylène notamment n-hexylène, cyclohexylène, heptylène, octylène, cyclooctylène, décylène, cyclodécylène, cyclohexyldiméthylène notamment de formule -CH₂-C₆H₁₀-CH₂-, dodécylène, cyclododécylène.
- 25 Dans la formule (IIIb), si n = 0 alors de préférence, m = 0.

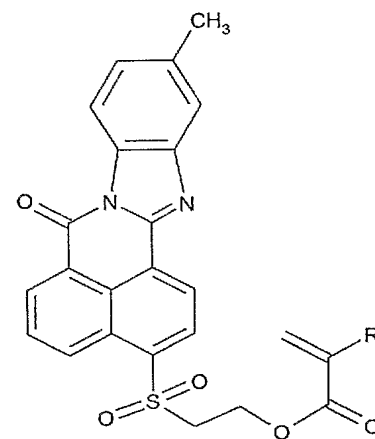
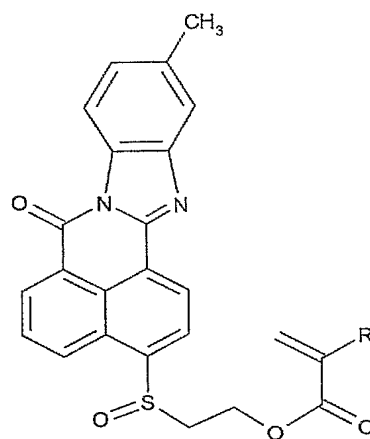
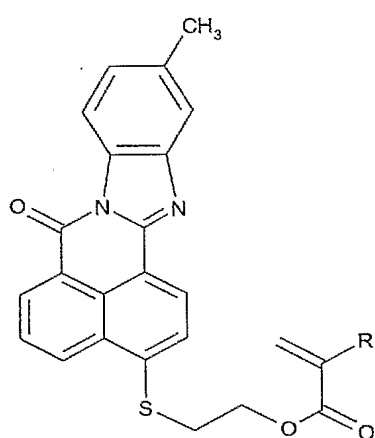
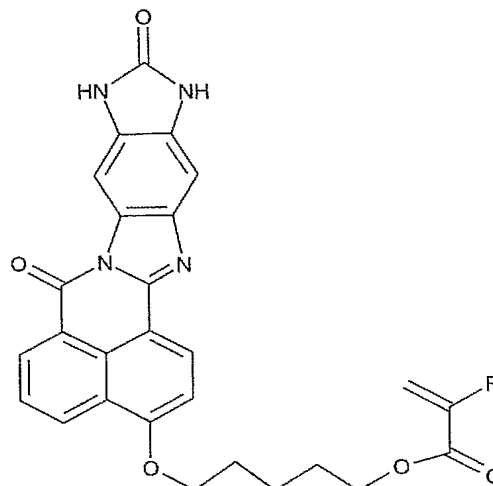
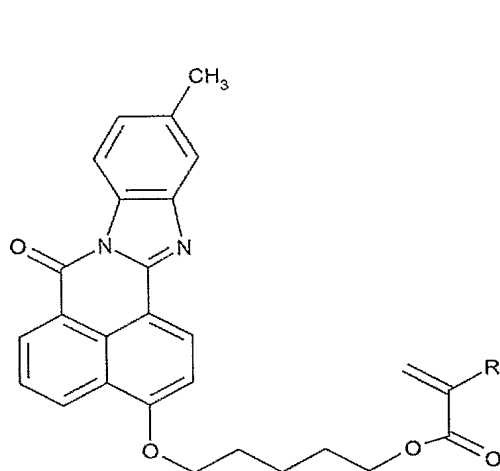
Le groupement polymérisable P est de préférence choisi parmi l'une des formules suivantes :



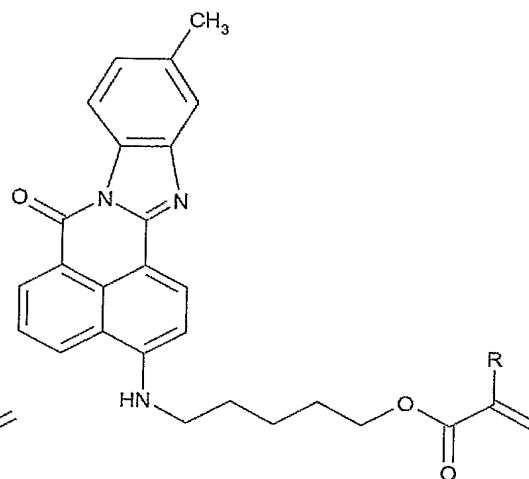
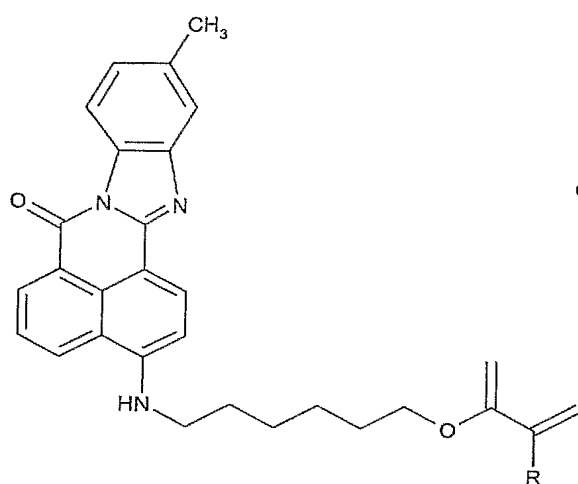
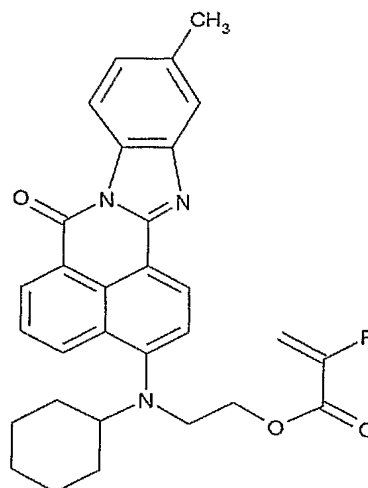
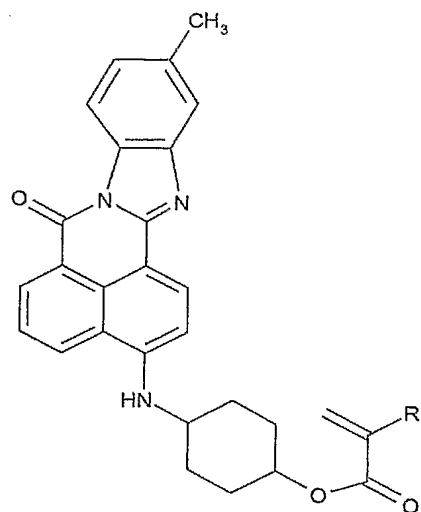
dans lesquelles R' représente H ou méthyle.

- Le groupement B est de préférence choisi parmi ceux de formule (IVa) dans laquelle R1 est préférentiellement un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique,
- 35 saturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, notamment 2 à 12, voire 3 à 6 atomes de carbone; en particulier R1 peut être un radical méthyle, éthyle ou propyle.

Parmi les composés monomériques particulièrement préférés selon l'invention, on peut citer les composés répondant à l'une des formules suivantes, dans lesquelles R est l'hydrogène ou méthyle :

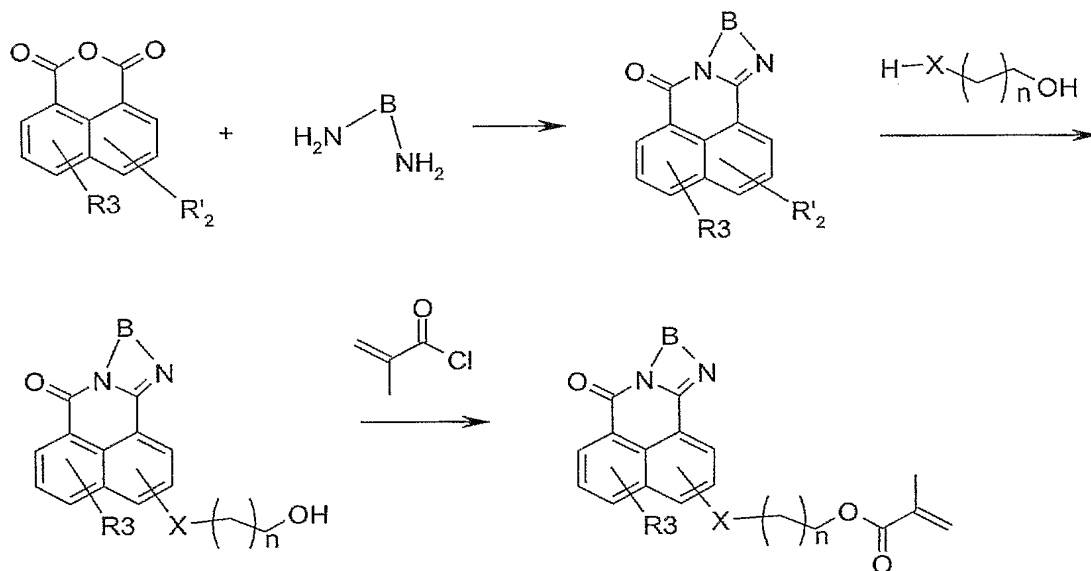


7



5 Certains de ces composés peuvent notamment être préparés selon l'état de la technique, par exemple selon l'enseignement du document EP728745, en particulier les composés pour lesquels X est N.

10 D'une façon schématique, le procédé général de synthèse, pour les composés pour lesquels X est O ou S, peut être représenté comme suit:



On peut ainsi faire réagir l'anhydride naphthalique adéquat avec une diamine primaire adéquate.

De préférence, la diamine est présente en léger excès par rapport à l'anhydride naphthalique, notamment à raison de 1 à 1,5 équivalent, de préférence 1,1 équivalent, pour 1 équivalent d'anhydride.

La réaction peut être effectuée dans un solvant choisi parmi les solvants dans lequel l'anhydride est soluble, et notamment le toluène, le xylène, l'acide acétique ou le NMP; la réaction est de préférence effectuée à reflux du solvant, par exemple à une température de 50-250°C, de préférence 80-160°C.

Puis on peut faire réagir l'isoquinolinone formé avec un diol, un aminoalcool ou un thioalcool.

Par exemple, lorsque R'₂ est un halogène (chlore ou brome de préférence), il est possible d'effectuer une substitution nucléophile aromatique, en employant par exemple un diol ou un thioalcool, tels que le 1,3-propane-diol, le 1,5-propane-diol ou le 2-mercaptoéthanol, éventuellement sous forme d'alcoolate de métal alcalin (sodium par exemple).

La réaction peut être effectuée en l'absence de solvant, ou en présence d'un solvant dipolaire aprotique tel que le dichlorométhane, le THF (tétrahydrofurane), notamment à une température de 20-150°C.

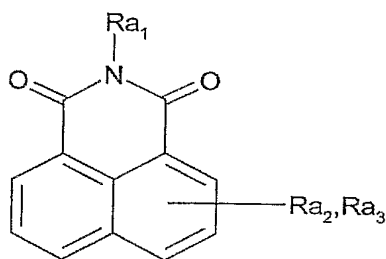
Les dérivés soufrés peuvent être oxydés dans des conditions douces de manière à conduire au sulfoxyde correspondant. En modifiant les conditions de l'oxydation, il est également possible de préparer le sulfone correspondant. On peut ensuite transformer ces sulfides, sulfoxydes et sulfones afin d'obtenir les méthacrylates ou acrylates recherchés.

Cette réaction peut être effectuée en présence d'une base telle que la triéthanolamine, dans un solvant tel que le tétrahydrofurane ou le dichlorométhane, notamment à une température de -30°C à 100°C , de préférence 0 à 80°C .

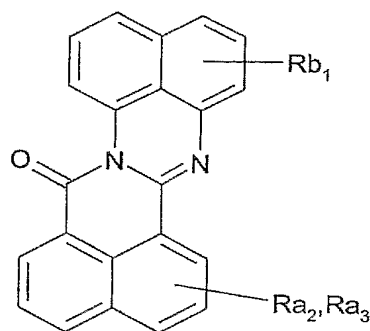
- 5 Ces composés monomériques peuvent être utilisés comme premier monomère pour préparer des copolymères les comprenant.

En particulier, les composés monomériques à effet optique selon l'invention peuvent être employés pour préparer des homopolymères ou des copolymères ne
10 comprenant que des composés monomériques à effet optique de formule (I), seul ou en mélange, ou bien de formule (I) en mélange avec d'autres monomères à effet optique tels que ceux de formule A et/ou B telles que définies ci-après, ces différents composés pouvant alors par exemple être présents chacun à raison de 0,5 à 99,5% en poids, notamment 5 à 95% en poids, voire 10 à 90% en poids, encore
15 mieux chacun à raison de 30 à 70% en poids, par rapport au poids total du polymère. Ceci peut permettre notamment de préparer des polymères présentant une large palette d'effet optique (couleur notamment, azurant optique ou autre).

Parmi les composés monomériques à effet optique susceptibles d'être copolymé-
20 risés avec les composés monomériques de formule (I), et éventuellement avec un ou plusieurs des comonomères additionnels tels que définis ci-après, on peut citer les composés de formule (A) et/ou de formule (B) ci-après :



(A)



(B)

25 dans lesquelles :

- Ra1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi $=\text{O}$, OH , NH_2 , et les atomes d'halogènes;
30 et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

- Ra2 et Ra3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -Xa-Ga-Pa (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux Ra2 et/ou Ra3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

5

- Rb1 est choisi parmi (i) un atome d'hydrogène, (ii) un halogène, (iii) un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂ et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs

10

hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S; (iv) un groupement NRR' avec R et R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé en C1-6, notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle ou hexyle;

15

- Xa est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR₄- avec R₄ représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi

20

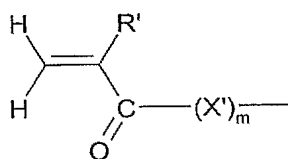
O, N, P, Si et S;

- Ga est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi

25

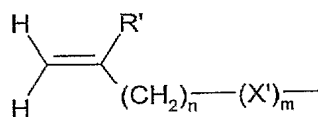
O, N, P, Si et S;

- Pa est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :

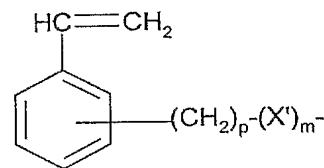


30

(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,

35

- X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être subs-

titués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; et

- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.

- 5 Les copolymères selon l'invention peuvent être statistiques, alternés ou greffés, ou séquencés, par exemple dibloc ou tribloc, comprenant lesdits composés monomériques à effet optique selon l'invention et des comonomères additionnels. Les composés monomériques selon l'invention peuvent former tout ou partie d'un bloc, ou séquence, voire de plusieurs blocs ou séquences. On peut ainsi préparer des
- 10 copolymères séquencés du type A-B, ABA, BAB, ABC où A est une séquence comprenant le ou les composés monomériques selon l'invention, éventuellement en mélange avec des comonomères additionnels, B et C étant des séquences distinctes, comprenant des comonomères additionnels, seuls ou en mélange, et identiques ou différents des comonomères présents dans la séquence A.
- 15 Les copolymères comprenant les composés monomériques selon l'invention peuvent également être du type gradient.

Dans ces copolymères, les composés monomériques à effet optique peuvent être présents en une quantité de 0,01 à 70% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 0,1% à 50% en poids, en particulier de 20 0,5 à 30% en poids, voire de 1 à 20% en poids, encore mieux de 2 à 10% en poids, les comonomères additionnels, seuls ou en mélange, représentant le complément à 100% en poids.

- 25 Les copolymères selon l'invention peuvent comprendre, en plus du ou des composés monomériques à effet optique de formule (I) et éventuellement (A) et/ou (B), au moins un comonomère additionnel qui est hydrophile, ou un mélange de tels comonomères.
- 30 Ces comonomères hydrophiles peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 2-70% en poids, encore mieux 5-50% en poids, voire 10-30% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

Dans la présente description, on désignera indifféremment par 'monomère hydrophile' les monomères dont les homopolymères sont solubles ou dispersibles dans l'eau, ou dont une forme ionique l'est.

Un homopolymère est dit hydrosoluble s'il forme une solution limpide lorsqu'il est en solution à 5% en poids dans l'eau, à 25°C.

Un homopolymère est dit hydrodispersible si, à 5% en poids dans l'eau, à 25°C, il forme une suspension stable de fines particules, généralement sphériques. La

40 taille moyenne des particules constituant ladite dispersion est inférieure à 1 µm et, plus généralement, varie entre 5 et 400 nm, de préférence de 10 à 250 nm. Ces tailles de particules sont mesurées par diffusion de lumière.

Un monomère sera dit 'hydrophobe' s'il n'est pas hydrophile.

De préférence, le ou les, comonomère additionnel hydrophile a une Tg supérieure ou égale à 20°C, notamment supérieure ou égale à 50°C, mais peut éventuellement avoir une Tg inférieur ou égale à 20°C.

Les copolymères selon l'invention peuvent comprendre au moins un comonomère additionnel hydrophobe, ou un mélange de tels comonomères.

Ces comonomères additionnels hydrophobes peuvent être présents à raison de 1 à 99,99% en poids, notamment 30-98% en poids, encore mieux 50-95% en poids, voire 70-90% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

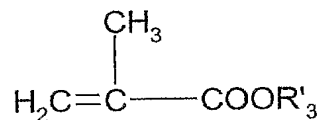
De préférence, le comonomère hydrophobe a une Tg supérieure ou égale à 20°C, notamment supérieure ou égale à 30°C, mais peut éventuellement avoir une Tg inférieur ou égale à 20°C.

Dans la présente invention, la Tg (ou température de transition vitreuse) est mesurée selon la norme ASTM D3418-97, par analyse enthalpique différentielle (DSC "Differential Scanning Calorimetry") sur calorimètre, sur une plage de température comprise entre -100°C et +150°C à une vitesse de chauffe de 10°C/min dans des creusets en aluminium de 150 µl.

D'une manière générale, comme comonomère additionnel susceptible d'être copolymérisé avec au moins un composé monomérique de formule (I), on peut citer, seul ou en mélange, les monomères suivants :

-(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

-(ii) les (méth)acrylates de formule:



$\text{CH}_2 = \text{CHCOOR}'_3$ ou
dans lesquelles R'₃ représente :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;

notamment R'₃ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe

hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,

- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,

5 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,

- un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

10 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en

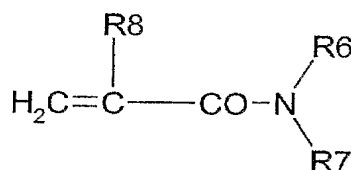
15 C₁₋₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les

groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle,

20 - R'₃ peut également être un groupe -(C₂H₄O)_m-R'', avec m = 5 à 150 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -POE-méthyle ou -POE-béhényle;

-(iii) les (méth)acrylamides de formule :

25



dans laquelle R₈ désigne H ou méthyle; et R₇ et R₆ identiques ou différents représentent :

- un atome d'hydrogène; ou

30 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;

35 notamment R₆ et/ou R₇ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et

2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,

- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,

- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,

5 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

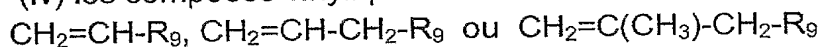
10 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁-C₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement interca-

15 lé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.

20 Des exemples de monomères (méth)acrylamide sont le (méth)acrylamide, le N-éthyl(méth)acrylamide, le N-butylacrylamide, le N-t-butylacrylamide, le N-isopropylacrylamide, le N,N-diméthyl(méth)acrylamide, le N,N-dibutylacrylamide, le N-octylacrylamide, le N-dodécylacrylamide, l'undécylacrylamide, et le N(2-hydroxypropyl)méthacrylamide).

25 -(iv) les composés vinyliques de formules :



dans lesquelles R₉ est un groupe hydroxyle, halogène (Cl ou F), NH₂, OR₁₄ où R₁₄ représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ (le monomère est

30 un éther de vinyle ou d'allyle); acétamide (NHCOCH₃); un groupe OCOR₁₅ où R₁₅ représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle) ; ou un groupe choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis
35 parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;

- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂ tel que isobornyle, cyclohexane,

40 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que phényle,

- un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényléthyle ; benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

5 lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle
10 pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes $\text{Si}(\text{R}_4\text{R}_5)$ où R4 et R5 identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C_1 à C_6 , ou un groupe phényle.

Des exemples de monomères vinyliques sont le vinylcyclohexane, et le styrène.

15 Des exemples d'esters de vinyle sont l'acétate de vinyle le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, l'éthylhexanoate de vinyle, le néononanoate de vinyle et le néododécanoate de vinyle.

Parmi les éthers de vinyle, on peut citer le vinyl méthyl éther, le vinyl éthyl éther et le vinyl isobutyl éther.

20

-(v) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que le (méth)acrylate d'éthyl-perfluorooctyle ou d'éthyl-2-perfluorohexyle;

25 -(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

30 - (vii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

35

-(viii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci.

40

Les sels peuvent être formés par neutralisation des groupes anioniques à l'aide d'une base minérale, telle que LiOH, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$;

ou par une base organique telle qu'une alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire, notamment la triéthylamine ou la butylamine. Cette alkylamine primaire, secondaire ou tertiaire peut comporter un ou plusieurs atomes d'azote et/ou d'oxygène et peut donc comporter par exemple une ou plusieurs fonctions alcool; on peut notamment citer l'amino-2-méthyl-2-propanol, la triéthanolamine et la diméthylamino-2-propanol. On peut encore citer la lysine ou la 3-(diméthylamino)-propylamine.

On peut également citer les sels d'acides minéraux, tels que l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, l'acide phosphorique, l'acide borique. On peut aussi citer les sels d'acides organiques, qui peuvent comporter un ou plusieurs groupes acide carboxylique, sulfonique, ou phosphonique. Il peut s'agir d'acides aliphatiques linéaires, ramifiés ou cycliques ou encore d'acides aromatiques. Ces acides peuvent comporter, en outre, un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, par exemple sous la forme de groupes hydroxyle. On peut notamment citer l'acide propionique, l'acide acétique, l'acide téréphtalique, l'acide citrique et l'acide tartrique.

On peut bien évidemment utiliser plusieurs des comonomères additionnels ci-dessus mentionnés.

Le ou les comonomères additionnels peuvent être présents en une quantité de 30% à 99,99% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 50% à 99,9% en poids, en particulier de 70% à 99,5% en poids, voire de 80 à 99% en poids, encore mieux de 90 à 98% en poids.

On choisit plus particulièrement les comonomères additionnels parmi, seuls ou en mélange, les (méth)acrylates d'alkyle en C1-C18 ou de cycloalkyle en C3-C12, et notamment parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle.

On peut également citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane), l'acryloxypropyltris(triméthylsiloxysilane), l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane et le méthacryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

Lesdits polymères peuvent être préparés selon les méthodes connues de l'homme du métier, notamment par polymérisation radicalaire; polymérisation radicalaire contrôlée, par exemple par les xanthanes, les dithiocarbamates ou les dithioesters; par polymérisation à l'aide de précurseurs de type nitroxydes; par polymérisa-

tion radicalaire par transfert d'atomes (ATRP); par polymérisation par transfert de groupe.

5 D'une manière classique, la polymérisation peut être effectuée en présence d'un initiateur de polymérisation, qui peut être un amorceur radicalaire, et notamment qui peut être choisi parmi les composés organiques peroxydés tels que le dilauroyl peroxyde, le dibenzoyl peroxyde, le t-butyl peroxy-2-éthylhexanoate; ou bien parmi les composés diazotés tels que l'azobisisobutyronitrile ou l'azobisdiméthylvaléronitrile, ou bien le 2,5-diméthyl-2,5-di(2-éthylhexanoylperoxy)hexane. La réaction peut également être initiée à l'aide de photoinitiateurs ou par une radiation de type UV,
10 par des neutrons ou par plasma.

Les composés monomériques à effet optique, ainsi que de préférence les homo- ou co-polymères les comprenant, présentent de préférence une longueur d'onde d'absorption comprise entre 200 et 550 nm, notamment entre 220 et 520 nm, voire
15 entre 240 et 500 nm.

Ils présentent de préférence une longueur d'onde d'émission comprise entre 350 et 750 nm, notamment entre 390 et 700 nm, voire entre 420 et 670 nm.

20 La masse moléculaire moyenne en poids (Mw) des copolymères selon l'invention est de préférence comprise entre 5000 et 600 000 g/mol, notamment entre 10 000 et 300 000 g/mol, et encore mieux entre 20 000 et 150 000 g/mol.

On détermine les masses moléculaires moyennes en poids (Mw) et en nombre (Mn) par chromatographie liquide par perméation de gel (GPC), éluant THF, courbe d'étalonnage établie avec des étalons de polystyrène linéaire, détecteur
25 réfractométrique et UV.

Les polymères et composés monomériques trouvent une utilisation toute particulière pour conférer à une composition des effets optiques, notamment de fluorescence.

30 Ladite composition peut notamment être une composition cosmétique ou pharmaceutique comprenant par ailleurs un milieu cosmétiquement ou pharmaceutiquement acceptable.

Ledit milieu peut notamment comprendre un milieu hydrophile comprenant de l'eau ou un mélange eau/solvant(s) organique(s) hydrophile(s); et/ou une phase
35 grasse qui peut comprendre des cires, corps gras pâteux, gommes, solvants organiques lipophiles, huiles, et/ou de leurs mélanges; et/ou une phase particulière qui peut comprendre des pigments et/ou des nacres et/ou des charges; et/ou des matières colorantes choisies parmi les colorants hydrosolubles et/ou les colorants liposolubles; et/ou au moins un polymère additionnel tel qu'un polymère filmogène;
40 et/ou au moins un ingrédient choisi parmi les vitamines, les épaississants, les gélifiants, les oligo-éléments, les adoucissants, les séquestrants, les parfums, les agents alcalinisants ou acidifiants, les conservateurs, les filtres solaires, les ten-

sioactifs, les anti-oxydants, les agents anti-chutes des cheveux, les agents anti-pelliculaires, les agents propulseurs, les céramides, ou leurs mélanges.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

5

Méthode de mesure de la longueur d'ondes (émission et absorption)

La mesure des longueurs d'ondes est réalisée à l'aide d'un fluorimètre Varian Cary Eclipse.

10

Sauf indication contraire, cette mesure est effectuée de la manière suivante : On dispose 20 mg de produit dans un cylindre de 50 ml. Afin de solubiliser le produit, on complète ledit cylindre jusqu'à 50 ml, à l'aide d'un solvant approprié, par exemple le dichlorométhane (DCM), le chloroforme ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). La solution résultante est mélangée et on en prélève 250 microlitres que l'on dispose

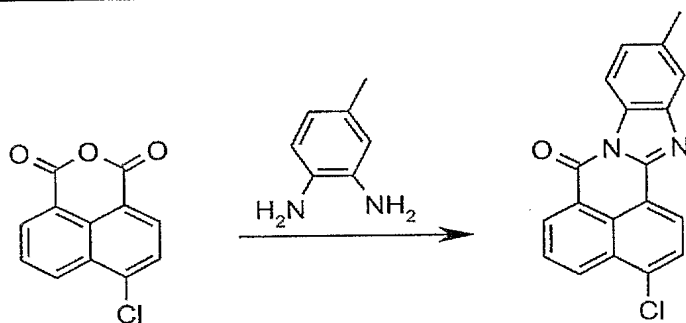
15

dans un cylindre de 50 ml, puis que l'on complète à nouveau avec le solvant jusqu'à 50 ml. On mélange le tout et l'on prélève un échantillon de la solution que l'on dispose dans une cuve fermée, en quartz et d'épaisseur 10 mm, qui est alors placée dans la chambre de mesure.

20

Exemple 1

1/ première étape



25

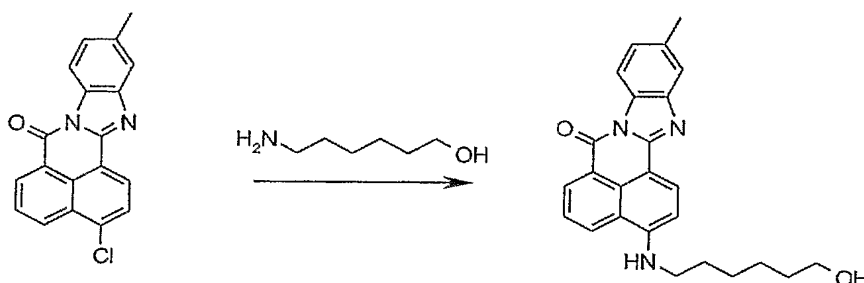
Dans un tricol de 1 litre, sous atmosphère inerte (azote), on dispose 179,9 g (0,77 mol) de 4-chloro-1,8-naphthalic anhydride, puis l'on ajoute 1 litre de 2-(2-éthoxyéthoxy)-éthanol. Le mélange est chauffé à 100°C et il devient limpide orange. Sous agitation, on introduit goutte-à-goutte 100 g (0,78 mol) de 3,4-diaminotoluène préalablement mis en solution dans 300 ml de 2-(2-éthoxyéthoxy)-éthanol. On rince l'ampoule avec 200 ml de ce solvant. On chauffe la solution réactionnelle à 150°C pendant 18 heures. Le mélange réactionnel résultant est alors laissé à refroidir à température ambiante. Le précipité est filtré sur fritté, puis lavé à l'éthanol. On le récupère et sèche sous vide. On obtient 211,3 g de cristaux orange (rendement 72,6%).

35

Caractérisation

¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ : 8.74 – 8.72 (1H), 8.61-8.42 (3H), 7.83 - 7.56 (3H), 7.24 - 7.22 (1H), 2.54 - 2.51 (3H).

5

2/ deuxième étape

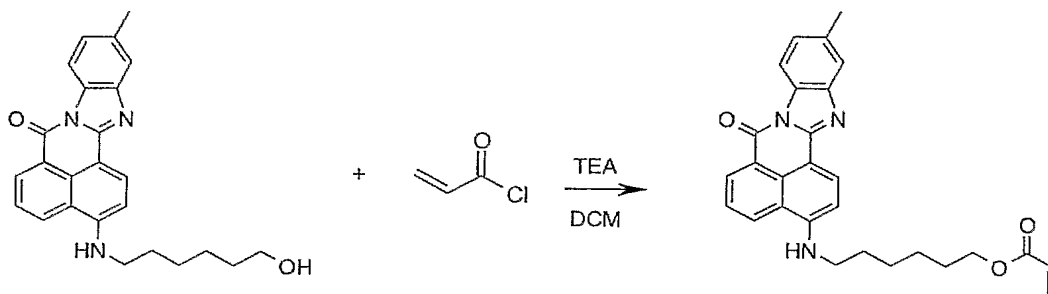
- 10 On dispose 13,6 g (42,7 mmol) de *p*-tolyl-4-chloroisoquinolinone dans un ballon tricol équipé d'un condensateur Dimroth et placé sous atmosphère inerte d'argon, et l'on ajoute 100,0 g (0,85 mol) de 6-aminohexane-1-ol. On mélange et l'on chauffe à 180°C afin d'obtenir un mélange homogène; on laisse réagir pendant 16 heures puis on laisse refroidir jusqu'à température ambiante et un précipité rouge se forme. On filtre ledit précipité et on le lave à l'éthanol. On obtient 17,0 g de produit recherché.

15

Caractérisation

¹H-NMR (DMSO, 400MHz) δ : 8.82–8.20 (4H), 7.96-7.49 (3H), 7.28-7.15 (1H), 6.82-6.80 (1H), 4.37 (1H), 3.41-3.39 (2H), 2.49-2.45 (5H), 1.72-1.69 (2H), 1.48-1.36 (6H).

20

3/ Troisième étape

25

On dispose 5,0 g (12,5 mmol) de *p*-tolyl-4-(hexan-6-yl)isoquinolinone dans un ballon tricol équipé d'un condensateur Dimroth et placé sous atmosphère inerte d'argon. On ajoute 150 ml de dichlorométhane sec et l'on mélange jusqu'à obtention d'une solution homogène. On ajoute alors 7,0 ml (50 mmol) de triéthanol-

mine puis 4,1 ml (50 mmol) de chlorure d'acryloyle, sous agitation à 0°C. On laisse la température augmenter jusqu'à 25°C. On suit l'évolution de la réaction par CCM et lorsque l'on constate que tout a réagi, on ajoute 50 ml d'eau. La solution réactionnelle est alors lavée avec de l'eau salée + bicarbonate de sodium (brine), puis encore de l'eau, et séchée sur sulfate de sodium. On évapore les solvants sous pression réduite et l'on obtient 4,1g (rendement 73,5%) d'une poudre rouge.

Caractérisation

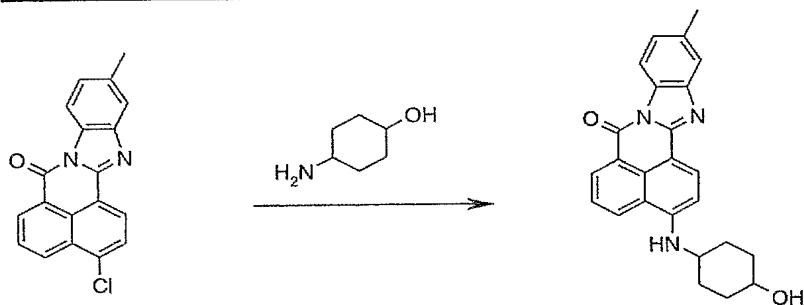
¹H-NMR (DMSO, 500MHz) δ : 8.70 – 8.68 (1H), 8.63 – 8.60 (1H), 8.44 – 8.42 (1H), 8.33 – 8.29 (1H), 7.90 – 7.88 (1H), 7.73 – 7.61 (2H), 7.27 – 7.23 (1H), 6.82 – 6.81 (1H), 6.32 – 6.29 (1H), 6.18 – 6.12 (1H), 5.92 – 5.89 (1H), 4.13 – 4.11 (2H), 3.41 – 3.37 (2H), 1.74 – 1.62 (4H), 1.47 – 1.40 (4H).

λ_{\max} absorption : 377 nm

λ_{\max} émission : 556 nm (rouge)

Exemple 2

1/ première étape



20

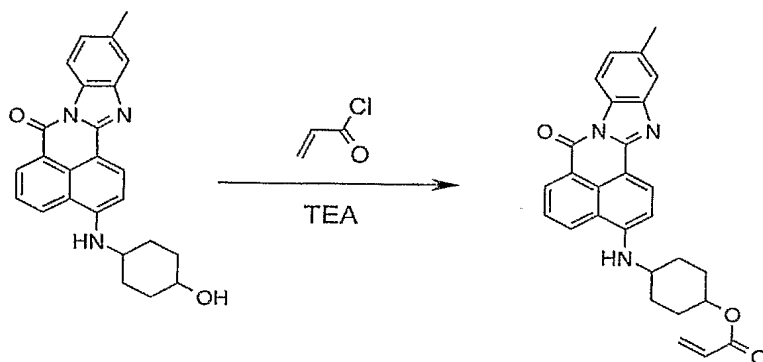
On dispose 8,0 g (25,1 mmol) de *p*-tolyl-4-chloro-isoquinolinone et 8,7g de trans-aminocyclohexanol (75,3 mmol, 3eq) dans un réacteur pour microonde. On ajoute 30 ml de NMP. Le réacteur est placé dans la cuve du micro onde avec une pale d'agitation en verre. On chauffe sous agitation jusqu'à 130°C en 5 minutes puis on maintient à 130°C pendant 4 heures. Le milieu solide devient petit à petit liquide et passe d'une solution pâteuse vert jaune à une solution liquide rouge bordeaux. On réalise une CCM (CH₂Cl₂ : MeOH, 9 : 1) pour constater la fin de la réaction. On verse alors la solution réactionnelle dans 600 ml d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium; le produit précipite aussitôt; on le lave trois fois avec 600 ml d'eau, puis on le sèche sous vide et l'on obtient 9,07 g de poudre rouge bordeaux brillante (rendement 90,9%).

30

Caractérisation

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 400MHz) δ : 8.89 – 8.65 (2H), 8.50 – 8.42 (1H), 8.34 – 8.23 (1H), 7.76 – 7.18 (4H), 6.94 – 6.91 (1H), 4.65 (1H), 3.66 – 3.63 (1H), 3.52 – 3.47 (1H), 2.51 – 2.47 (3H), 2.09 – 2.02 (2 H), 1.94 -1.92 (2H), 1.55 – 1.37 (4H).

5 2/ deuxième étape



Dans un tricol de 1 litres, sous atmosphère inerte (argon), on dispose 10,0 g (25 mmol) de *p*-tolyl-4-(cyclohexylamino-4-hydroxy)-isoquinolinone puis l'on ajoute 350 ml de dichlorométhane. On mélange jusqu'à obtention d'une solution homogène. On introduit alors 3,31 g (33 mmol) de triéthanolamine. Sous agitation (500 tr/min) à 5°C, on introduit goutte-à-goutte 3,0 g (33 mmol) de chlorure d'acryloyle dans 50 ml de dichlorométhane, puis on chauffe la solution réactionnelle à 40°C. La réaction est suivie en CCM jusqu'à disparition du produit de départ. Après 3 heures de réaction, on lave la phase organique à l'eau et au bicarbonate de sodium, et encore avec l'eau. On sèche la phase organique sur sulfate de sodium, et on évapore les solvants. On obtient le produit brut qui est purifié sur silice. On récupère 5,1 g du produit recherché (rendement 45.2%).

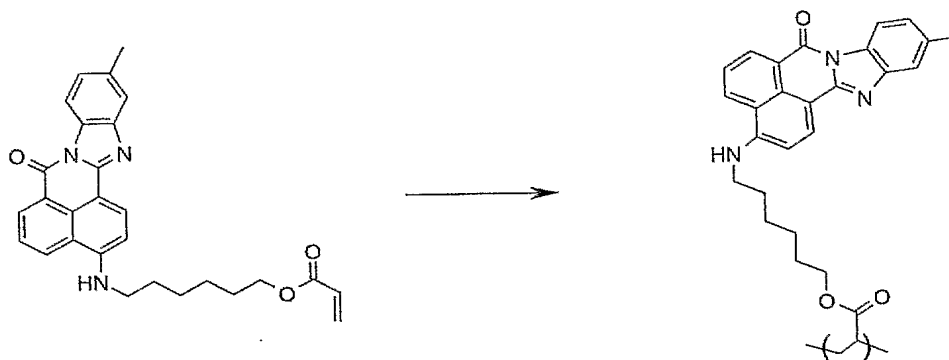
20 Caractérisation

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 400MHz) δ : 8.89-8.65 (2H), 8.50-8.42 (1H), 8.34-8.23 (1H), 7.76-7.18 (4H), 6.94-6.91 (1H), 6.37-6.32 (1H), 6.23-6.16 (1H), 5.96-5.94 (1H), 4.79-4.76 (1H), 3.75-3.74 (1H), 2.49-2.45 (3H), 2.11-2.05 (4 H), 1.68-1.58 (4H).

25 λ_{max} absorption : 472 nm
 λ_{max} émission : 587 nm

Exemple 3

On prépare un homopolymère selon l'invention à partir du monomère de l'exemple 1.

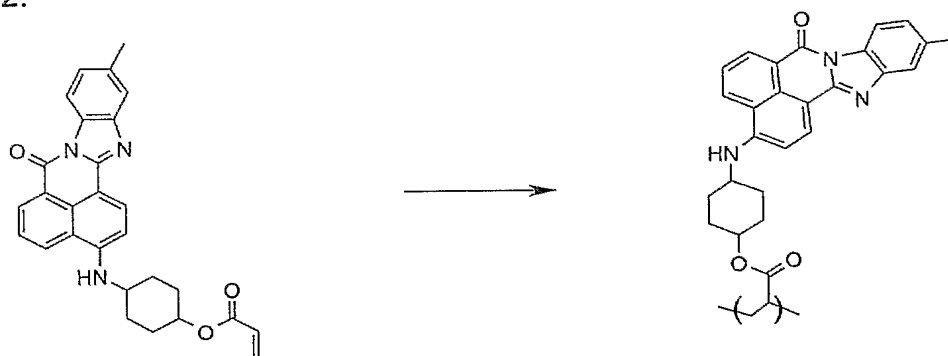


On dissout 1,0 g (2,2 mmol) de monomère préparé à l'exemple 1 dans 15 ml de THF anhydre, à 60°C, en présence de 180 μ l d'initiateur de polymérisation (Trigono-
 5 nox 21S). On chauffe jusqu'à 90°C sous agitation, puis on maintient l'agitation pendant 20 heures. La viscosité de la solution augmente; on dilue le milieu par ajout de 20 ml de THF, puis on le précipite goutte à goutte dans 500 ml d'acétone refroidi à 0°C. On sèche le polymère obtenu à l'étuve (50°C) sous pression réduite.

10 On obtient 0,56 g d'homopolymère (rendement : 56 %).
 λ_{max} absorption : 578 nm
 λ_{max} émission : 620 nm

Exemple 4

15 On prépare un homopolymère selon l'invention à partir du monomère de l'exemple 2.



On dissout 1,0 g (2,2 mmol) de monomère préparé à l'exemple 2 dans 15 ml de THF anhydre, à 60°C, en présence de 180 μ l d'initiateur de polymérisation (Trigono-
 20 nox 21S). On chauffe jusqu'à 90°C sous agitation, puis on maintient l'agitation pendant 18 heures. La viscosité de la solution augmente; on dilue le milieu par ajout de 20 ml de THF, puis on le précipite goutte à goutte dans 500 ml d'acétone refroidi à 0°C. On sèche le polymère obtenu à l'étuve (50°C) sous pression réduite.

25 On obtient 0,54 g d'homopolymère (rendement : 54%).

λ_{max} absorption : 472 nm

λ_{max} émission : 587 nm

Exemple 5

- 5 On prépare un copolymère statistique selon l'invention.

10 On dissout 4 g du monomère préparé à l'exemple 1 dans 20 g de DMSO puis on ajoute de l'acrylate d'isobornyle (33 g), du méthacrylate d'isobornyle (33 g), de l'acrylate d'isobutyle (30 g), de l'isododécane (80 g) et 1 g d'amorceur 2,5-bis(2-éthylhexanoylperoxy)-2,5-diméthylhexane (Trigonox[®]141 d'Akzo Nobel). On chauffe jusqu'à 120°C et l'on maintient le mélange à cette température pendant 4 heures. On laisse ensuite le mélange refroidir à température ambiante, et, après remplacement du DMSO par de l'isododécane, on obtient une solution à 50% de matière sèche de polymère dans l'isododécane.

15

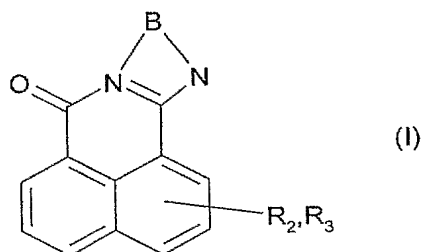
Ce polymère présente une masse moyenne en poids de 43600 et un indice de polydispersité I_p de 6,8.

20

REVENDICATIONS

1. Composé monomérique de formule (I) :

5



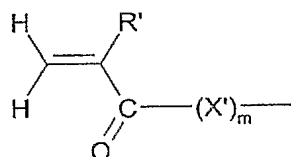
dans laquelle :

10 - R₂ et R₃, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -X-G-P (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R₂ et/ou R₃ représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

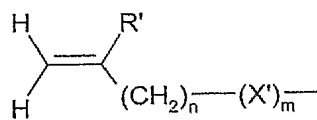
15 - X est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR- avec R représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi
20 O, N, P, Si et S;

- G est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes;
25 et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

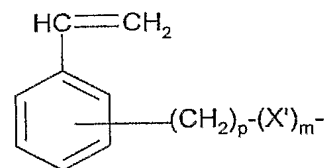
- P est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



30 (IIIa)



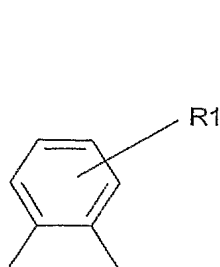
(IIIb)



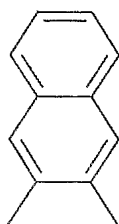
(IIIc)

dans lesquelles :

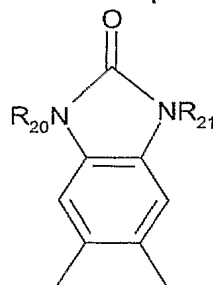
- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
- X' représente O, NH ou NR" avec R" représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; de préférence X' représente O;
- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.
- B représente l'un des groupements aromatiques divalents suivants (IVa) à (IVd) :



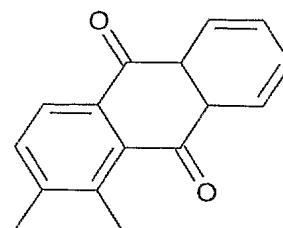
(IVa)



(IVb)



(IVc)



(IVd)

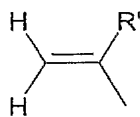
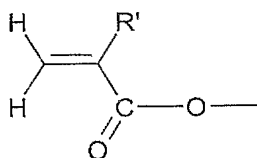
dans lesquels :

- R1 est un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes;
- R20 et R21 sont, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié en C1-8, un radical cyclopentyle, cyclohexyle, cyclooctyle, cyclodécyle, cyclododécyle, benzyle, naphthyle ou phényle;

à l'exclusion des composés pour lesquels, simultanément, P est de formule (IIIa), X' est O, m = 1, X est NH et B est de formule (IVc).

2. Composé monomérique selon la revendication 1, dans lequel R2 est un atome d'hydrogène, et donc R3 un groupement de formule (II).
3. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel, dans ledit groupement de formule (II), X est choisi parmi -O-, -NH- et -NR- avec R représentant préférentiellement un radical hydrocarboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant 2 à 18, notamment 3 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S.

4. Composé monomérique selon la revendication 3, dans lequel le radical R est un radical éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, hexyle, cyclohexyle, octyle, cyclooctyle, décyle, cyclodécyle, dodécyle, cyclododécyle, phényle ou benzyle.
5. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle X est choisi parmi -NH- et -NR- avec R représentant un cyclohexyle.
6. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le radical divalent G est un radical hydrocarboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé ou insaturé, comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné lui-même saturé ou insaturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si.
7. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel G est choisi parmi les radicaux hydrocarbonés divalents linéaires ou ramifiés, saturés comprenant éventuellement un cycle hydrocarboné saturé, comprenant au total 2 à 18, notamment 3 à 10 atomes de carbone
8. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel G est choisi parmi les radicaux éthylène, n-propylène, isopropylène (ou méthyl-1 éthylène et méthyl-2 éthylène), n-butylène, isobutylène, pentylène notamment n-pentylène, hexylène notamment n-hexylène, cyclohexylène, heptylène, octylène, cyclooctylène, décylène, cyclodécylène, cyclohexyldiméthylène notamment de formule -CH₂-C₆H₁₀-CH₂-, dodécylène, cyclododécylène.
9. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le groupement polymérisable P est choisi parmi l'une des formules suivantes :

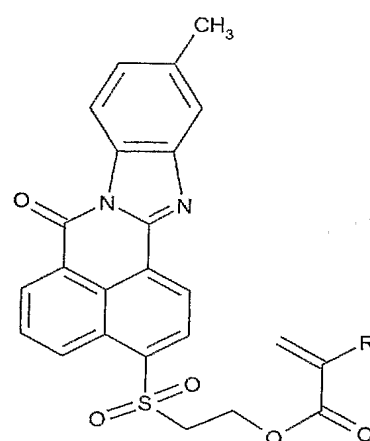
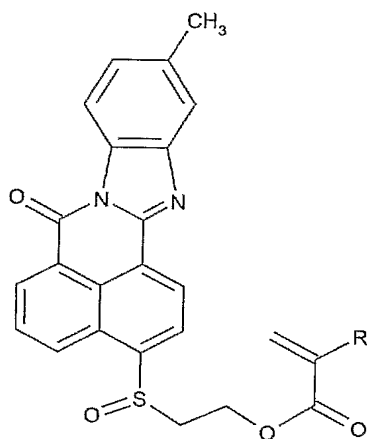
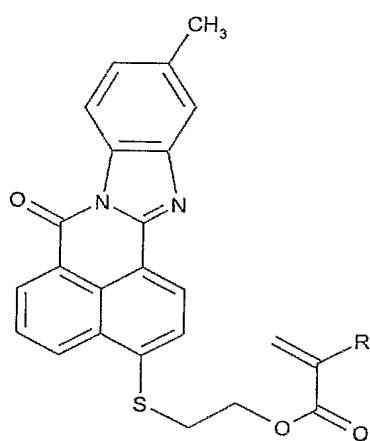
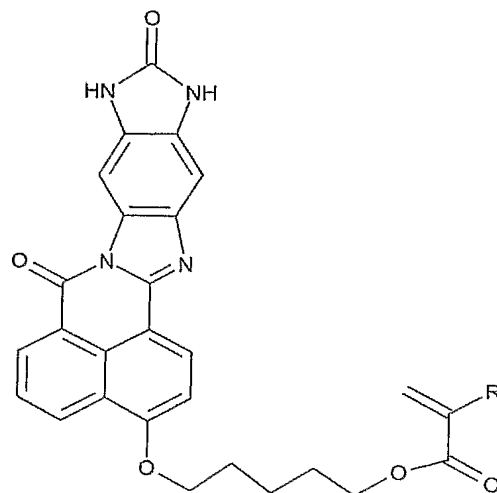
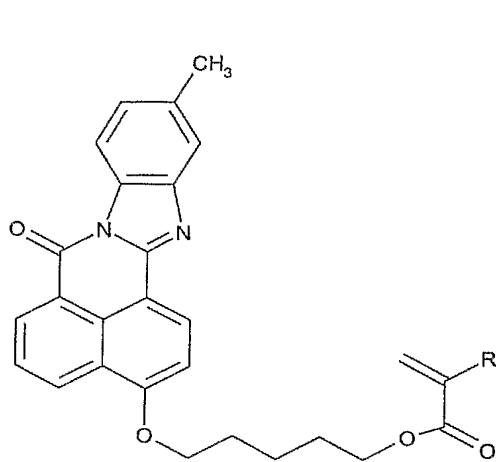


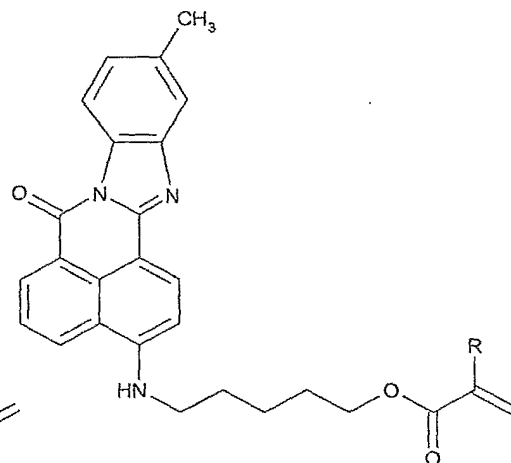
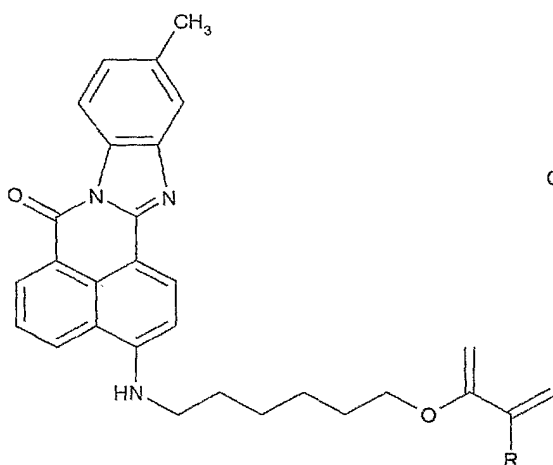
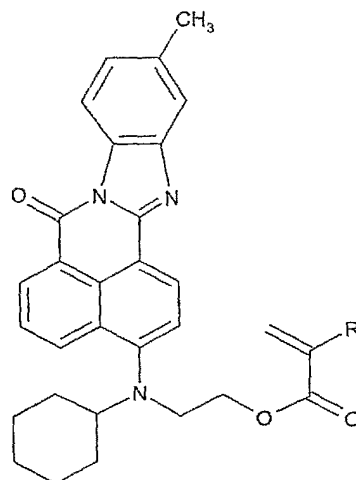
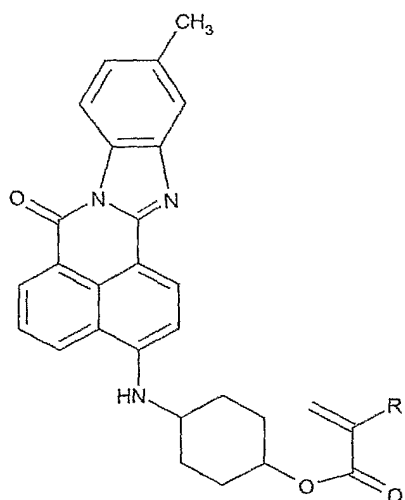
dans lesquelles R' représente H ou méthyle.

10. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le groupement B est choisi parmi ceux de formule (IVa) dans laquelle R1 est préférentiellement un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé, com-

prenant 1 à 32 atomes de carbone, notamment 2 à 12, voire 3 à 6 atomes de carbone; en particulier R1 peut être un radical méthyle, éthyle ou propyle.

11. Composé monomérique selon l'une des revendications précédentes, répondant à l'une des formules suivantes, dans lesquelles R est l'hydrogène ou méthyle:





12. Polymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications précédentes.

5

13. Polymère selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est un homopolymère d'un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 11.

14. Polymère selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est un copolymère ne comprenant que des composés monomériques tels que définis à l'une des revendications 1 à 11.

10

15. Polymère selon la revendication 14, caractérisé en ce que les composés monomériques sont présents chacun à raison de 0,5 à 99,5% en poids, notamment 5 à 95% en poids, voire 10 à 90% en poids, encore mieux chacun à raison de 30 à 70% en poids, par rapport au poids total du polymère.

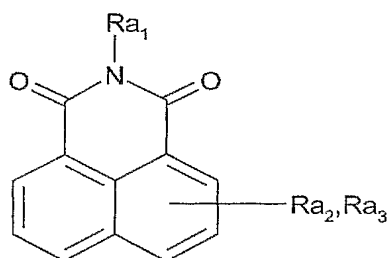
15

16. Polymère selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est un copolymère comprenant au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 11, et au moins un comonomère additionnel.

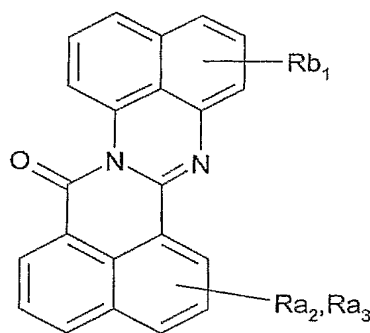
5 17. Polymère selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est un copolymère statistique, alterné, greffé, séquencé ou gradient.

18. Polymère selon l'une des revendications 16 à 17, caractérisé en ce que le composé monomérique est présent en une quantité de 0,01 à 70% en poids par rapport au poids dudit polymère, notamment en une quantité de 0,1% à 50% en poids, en particulier de 0,5 à 30% en poids, voire de 1 à 20% en poids, encore mieux de 2 à 10% en poids, les comonomères additionnels, seuls ou en mélange, représentant le complément à 100% en poids.

15 19. Polymère selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel à effet optique choisi parmi les composés de formule (A) et/ou de formule (B) ci-après :



(A)



(B)

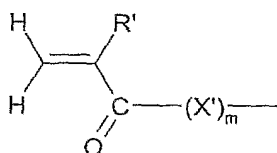
20 dans lesquelles :

- Ra1 représente un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone; éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

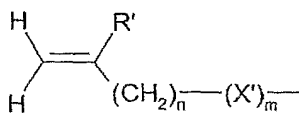
- Ra2 et Ra3, présents sur le même cycle ou chacun sur un cycle différent, représentent, indépendamment l'un de l'autre, un hydrogène, un halogène, ou un groupement de formule -Xa-Ga-Pa (II), sous réserve qu'au moins l'un des radicaux Ra2 et/ou Ra3 représente un groupement de formule (II), dans laquelle :

- Rb1 est choisi parmi (i) un atome d'hydrogène, (ii) un halogène, (iii) un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 12 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂ et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S; (iv) un groupement NRR' avec R et R' étant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné, linéaire, cyclique ou ramifié, saturé en C1-6, notamment méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, n-butyle, iso-butyle, tert-butyle, pentyle ou hexyle;
- Xa est choisi parmi les groupements -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH- ou -NR₄- avec R₄ représentant un radical carboné linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 30 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;
- Ga est un radical carboné divalent linéaire, ramifié et/ou cyclique, saturé et/ou insaturé, comprenant 1 à 32 atomes de carbone, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements choisis parmi =O, OH, NH₂, et les atomes d'halogènes; et/ou éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, P, Si et S;

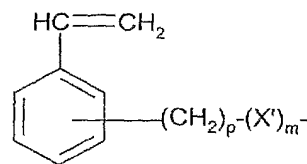
- Pa est un groupement polymérisable choisi parmi l'une des formules suivantes :



(IIIa)



(IIIb)



(IIIc)

dans lesquelles :

- R' représente H ou un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé en C1-6,
- X' représente O, NH ou NR'' avec R'' représentant un radical choisi parmi les radicaux alkyles en C1-6, aryles en C6-10, aryl(C6-10)alkyles(C1-6) ou alkyle(C1-6)aryles(C6-10), les groupements alkyles et/ou aryles pouvant en outre être substitués par un ou plusieurs groupements choisis parmi OH, halogène, alcoxy en C1-6 et aryloxy en C6-10; et
- m est égal à 0 ou 1; n est égal à 0 ou 1; p est égal à 0, 1 ou 2.

20. Polymère selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel hydrophile, ou un mélange de tels

comonomères, qui peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 2-70% en poids, encore mieux 5-50% en poids, voire 10-30% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

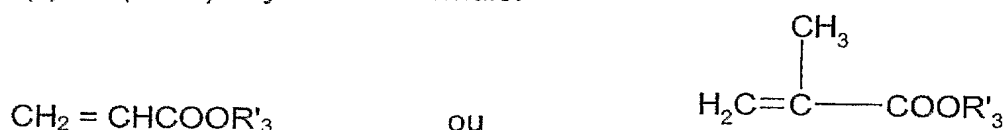
- 5 21. Polymère selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel hydrophobe, ou un mélange de tels comonomères qui peuvent être présents à raison de 1 à 99,99 % en poids, notamment 30-98% en poids, encore mieux 50-95% en poids, voire 70-90% en poids, par rapport au poids total du copolymère.

10

22. Polymère selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un comonomère additionnel choisi parmi, seul ou en mélange, les monomères suivants :

- 15 -(i) les hydrocarbures éthyléniques ayant 2 à 10 carbones, tels que l'éthylène, l'isoprène, ou le butadiène ;

-(ii) les (méth)acrylates de formule:

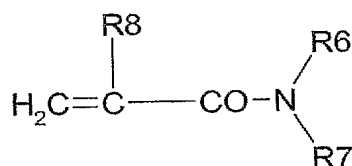


- 20 dans lesquelles R'₃ représente :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les
- 25 atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ; notamment R'₃ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isoctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe
- 30 hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
- 35 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétra-
- 40 hydrofurfurylméthyle,

- lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁₋₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle,
- 10 - R'₃ peut également être un groupe -(C₂H₄O)_m-R'', avec m = 5 à 150 et R'' = H ou alkyle de C₁ à C₃₀, par exemple -POE-méthyle ou -POE-béhényle;

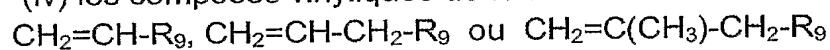
-(iii) les (méth)acrylamides de formule :



- 15 dans laquelle R₈ désigne H ou méthyle; et R₇ et R₆ identiques ou différents représentent :
- un atome d'hydrogène; ou
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;
 - 25 notamment R₆ et/ou R₇ peut être un groupe méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, tertibutyle, hexyle, éthylhexyle, octyle, lauryle, isooctyle, isodécyle, dodécyle, cyclohexyle, t-butylcyclohexyle ou stéaryle; éthyl-2-perfluorohexyle; ou un groupe hydroxyalkyle en C₁₋₄ tel que 2-hydroxyéthyle, 2-hydroxybutyle et 2-hydroxypropyle; ou un groupe alcoxy (C₁₋₄) alkyle (C₁₋₄) tel que méthoxyéthyle, éthoxyéthyle et méthoxypropyle,
 - 30 - un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂, tel que le groupe isobornyle,
 - un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que le groupe phényle,
 - un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényl-éthyle, t-butylbenzyle ou benzyle,
 - 35 - un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,
 - un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles en C₁-C₄, linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.

-(iv) les composés vinyliques de formules :



dans lesquelles R₉ est un groupe hydroxyle, halogène (Cl ou F), NH₂, OR₁₄ où R₁₄ représente un groupe phényle ou un groupe alkyle en C₁ à C₁₂ (le monomère est un éther de vinyle ou d'allyle); acétamide (NHCOCH₃); un groupe OCOR₁₅ où R₁₅ représente un groupe alkyle de 2 à 12 carbones, linéaire ou ramifié (le monomère est un ester de vinyle ou d'allyle) ; ou un groupe choisi parmi :

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié, de 1 à 18 atomes de carbone, dans lequel se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P; ledit groupe alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle, les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F), et les groupes Si (R₄R₅), où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆ ou un groupe phényle ;

- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₁₂ tel que isobornyle, cyclohexane,

- un groupe aryle en C₃ à C₂₀ tel que phényle,

- un groupe aralkyle en C₄ à C₃₀ (groupe alkyle en C₁ à C₈) tel que 2-phényléthyle ; benzyle,

- un groupe hétérocyclique de 4 à 12 chaînons contenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, et S, le cycle étant aromatique ou non,

- un groupe hétérocycloalkyle (alkyle de 1 à 4 C), tel que furfurylméthyle ou tétrahydrofurfurylméthyle,

lesdits groupes cycloalkyle, aryle, aralkyle, hétérocyclique ou hétérocycloalkyle pouvant être éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyles, les atomes d'halogène, et les groupes alkyles de 1 à 4 C linéaires ou ramifiés dans lesquels se trouve(nt) éventuellement intercalé(s) un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N, S et P, lesdits groupes alkyle pouvant, en outre, être éventuellement substitués par un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes hydroxyle les atomes d'halogène (Cl, Br, I et F) et les groupes Si(R₄R₅) où R₄ et R₅ identiques ou différents représentent un groupe alkyle en C₁ à C₆, ou un groupe phényle.

-(v) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques à groupe fluoré ou perfluoré, tels que le (méth)acrylate d'éthyl-perfluorooctyle ou d'éthyl-2-perfluorohexyle;

5 -(vi) les monomères (méth)acryliques, (méth)acrylamides ou vinyliques siliconés, tels que le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane ou l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

10 - (vii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction acide carboxylique, phosphorique ou sulfonique, ou anhydride, comme par exemple l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'anhydride maléique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide acrylamidopropanesulfonique, l'acide vinylbenzoïque, l'acide vinylphosphorique et les sels de ceux-ci,

15 -(viii) les monomères à insaturation(s) éthylénique(s) comprenant au moins une fonction amine tertiaire comme la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diéthylaminoéthyle, le diméthylaminopropyl méthacrylamide et les sels de ceux-ci.

20 23. Polymère selon l'une des revendications 16 à 22, caractérisé en ce que le ou les comonomères additionnels sont présents en une quantité de 30% à 99,99% en poids par rapport au poids du polymère final, notamment en une quantité de 50% à 99,9% en poids, en particulier de 70% à 99,5% en poids, voire de 80 à 99% en poids, encore mieux de 90 à 98% en poids.

30 24. Polymère selon l'une des revendications 16 à 23, caractérisé en ce que les comonomères additionnels sont choisis parmi, seuls ou en mélange, les (méth)acrylates d'alkyle en C1-C18 ou de cycloalkyle en C3-C12, et notamment parmi l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'isobornyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2-hexyle, le méthacrylate d'éthyl-2-hexyle, l'acrylate de dodécyle, le méthacrylate de dodécyle, l'acrylate de stéaryle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de trifluoroéthyle, le méthacrylate de trifluoroéthyle; ou encore l'acide
35 acrylique, l'acide méthacrylique, le méthacryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane, l'acryloxypropyltris(triméthylsiloxy)silane, l'acryloxypropylpolydiméthylsiloxane et le méthacryloxypropylpolydiméthylsiloxane.

40 25. Polymère selon l'une des revendications 16 à 24, caractérisé en ce qu'il présente une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 5000 et 600 000 g/mol, notamment entre 10 000 et 300 000 g/mol, et encore mieux entre 20 000 et 150 000 g/mol.

26. Utilisation d'au moins un composé monomérique tel que défini à l'une des revendications 1 à 11, ou d'au moins un polymère tel que défini à l'une des revendications 12 à 25, dans une composition, pour conférer à ladite composition des effets optiques, notamment de fluorescence.
- 5



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235°02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .../...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA04140/BN/CD	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0403002	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composés monomériques possédant des propriétés optiques, polymères les comprenant et utilisation			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LUUKAS	
Prénoms		TIMO	
Adresse	Rue	65, avenue Georges Clémenceau	
	Code postal et ville	91300	MASSY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 09 Juillet 2004 Catherine DODIN			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000
1001
1002
1003
1004
1005
1006
1007
1008
1009
1010
1011
1012
1013
1014
1015
1016
1017
1018
1019
1020
1021
1022
1023
1024
1025
1026
1027
1028
1029
1030
1031
1032
1033
1034
1035
1036
1037
1038
1039
1040
1041
1042
1043
1044
1045
1046
1047
1048
1049
1050
1051
1052
1053
1054
1055
1056
1057
1058
1059
1060
1061
1062
1063
1064
1065
1066
1067
1068
1069
1070
1071
1072
1073
1074
1075
1076
1077
1078
1079
1080
1081
1082
1083
1084
1085
1086
1087
1088
1089
1090
1091
1092
1093
1094
1095
1096
1097
1098
1099
1100
1101
1102
1103
1104
1105
1106
1107
1108
1109
1110
1111
1112
1113
1114
1115
1116
1117
1118
1119
1120
1121
1122
1123
1124
1125
1126
1127
1128
1129
1130
1131
1132
1133
1134
1135
1136
1137
1138
1139
1140
1141
1142
1143
1144
1145
1146
1147
1148
1149
1150
1151
1152
1153
1154
1155
1156
1157
1158
1159
1160
1161
1162
1163
1164
1165
1166
1167
1168
1169
1170
1171
1172
1173
1174
1175
1176
1177
1178
1179
1180
1181
1182
1183
1184
1185
1186
1187
1188
1189
1190
1191
1192
1193
1194
1195
1196
1197
1198
1199
1200
1201
1202
1203
1204
1205
1206
1207
1208
1209
1210
1211
1212
1213
1214
1215
1216
1217
1218
1219
1220
1221
1222
1223
1224
1225
1226
1227
1228
1229
1230
1231
1232
1233
1234
1235
1236
1237
1238
1239
1240
1241
1242
1243
1244
1245
1246
1247
1248
1249
1250
1251
1252
1253
1254
1255
1256
1257
1258
1259
1260
1261
1262
1263
1264
1265
1266
1267
1268
1269
1270
1271
1272
1273
1274
1275
1276
1277
1278
1279
1280
1281
1282
1283
1284
1285
1286
1287
1288
1289
1290
1291
1292
1293
1294
1295
1296
1297
1298
1299
1300
1301
1302
1303
1304
1305
1306
1307
1308
1309
1310
1311
1312
1313
1314
1315
1316
1317
1318
1319
1320
1321
1322
1323
1324
1325
1326
1327
1328
1329
1330
1331
1332
1333
1334
1335
1336
1337
1338
1339
1340
1341
1342
1343
1344
1345
1346
1347
1348
1349
1350
1351
1352
1353
1354
1355
1356
1357
1358
1359
1360
1361
1362
1363
1364
1365
1366
1367
1368
1369
1370
1371
1372
1373
1374
1375
1376
1377
1378
1379
1380
1381
1382
1383
1384
1385
1386
1387
1388
1389
1390
1391
1392
1393
1394
1395
1396
1397
1398
1399
1400
1401
1402
1403
1404
1405
1406
1407
1408
1409
1410
1411
1412
1413
1414
1415
1416
1417
1418
1419
1420
1421
1422
1423
1424
1425
1426
1427
1428
1429
1430
1431
1432
1433
1434
1435
1436
1437
1438
1439
1440
1441
1442
1443
1444
1445
1446
1447
1448
1449
1450
1451
1452
1453
1454
1455
1456
1457
1458
1459
1460
1461
1462
1463
1464
1465
1466
1467
1468
1469
1470
1471
1472
1473
1474
1475
1476
1477
1478
1479
1480
1481
1482
1483
1484
1485
1486
1487
1488
1489
1490
1491
1492
1493
1494
1495
1496
1497
1498
1499
1500
1501
1502
1503
1504
1505
1506
1507
1508
1509
1510
1511
1512
1513
1514
1515
1516
1517
1518
1519
1520
1521
1522
1523
1524
1525
1526
1527
1528
1529
1530
1531
1532
1533
1534
1535
1536
1537
1538
1539
1540
1541
1542
1543
1544
1545
1546
1547
1548
1549
1550
1551
1552
1553
1554
1555
1556
1557
1558
1559
1560
1561
1562
1563
1564
1565
1566
1567
1568
1569
1570
1571
1572
1573
1574
1575
1576
1577
1578
1579
1580
1581
1582
1583
1584
1585
1586
1587
1588
1589
1590
1591
1592
1593
1594
1595
1596
1597
1598
1599
1600
1601
1602
1603
1604
1605
1606
1607
1608
1609
1610
1611
1612
1613
1614
1615
1616
1617
1618
1619
1620
1621
1622
1623
1624
1625
1626
1627
1628
1629
1630
1631
1632
1633
1634
1635
1636
1637
1638
1639
1640
1641
1642
1643
1644
1645
1646
1647
1648
1649
1650
1651
1652
1653
1654
1655
1656
1657
1658
1659
1660
1661
1662
1663
1664
1665
1666
1667
1668
1669
1670
1671
1672
1673
1674
1675
1676
1677
1678
1679
1680
1681
1682
1683
1684
1685
1686
1687
1688
1689
1690
1691
1692
1693
1694
1695
1696
1697
1698
1699
1700
1701
1702
1703
1704
1705
1706
1707
1708
1709
1710
1711
1712
1713
1714
1715
1716
1717
1718
1719
1720
1721
1722
1723
1724
1725
1726
1727
1728
1729
1730
1731
1732
1733
1734
1735
1736
1737
1738
1739
1740
1741
1742
1743
1744
1745
1746
1747
1748
1749
1750
1751
1752
1753
1754
1755
1756
1757
1758
1759
1760
1761
1762
1763
1764
1765
1766
1767
1768
1769
1770
1771
1772
1773
1774
1775
1776
1777
1778
1779
1780
1781
1782
1783
1784
1785
1786
1787
1788
1789
1790
1791
1792
1793
1794
1795
1796
1797
1798
1799
1800
1801
1802
1803
1804
1805
1806
1807
1808
1809
1810
1811
1812
1813
1814
1815
1816
1817
1818
1819
1820
1821
1822
1823
1824
1825
1826
1827
1828
1829
1830
1831
1832
1833
1834
1835
1836
1837
1838
1839
1840
1841
1842
1843
1844
1845
1846
1847
1848
1849
1850
1851
1852
1853
1854
1855
1856
1857
1858
1859
1860
1861
1862
1863
1864
1865
1866
1867
1868
1869
1870
1871
1872
1873
1874
1875
1876
1877
1878
1879
1880
1881
1882
1883
1884
1885
1886
1887
1888
1889
1890
1891
1892
1893
1894
1895
1896
1897
1898
1899
1900
1901
1902
1903
1904
1905
1906
1907
1908
1909
1910
1911
1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025
2026
2027
2028
2029
2030
2031
2032
2033
2034
2035
2036
2037
2038
2039
2040
2041
2042
2043
2044
2045
2046
2047
2048
2049
2050
2051
2052
2053
2054
2055
2056
2057
2058
2059
2060
2061
2062
2063
2064
2065
2066
2067
2068
2069
2070
2071
2072
2073
2074
2075
2076
2077
2078
2079
2080
2081
2082
2083
2084
2085
2086
2087
2088
2089
2090
2091
2092
2093
2094
2095
2096
2097
2098
2099
2100
2101
2102
2103
2104
2105
2106
2107
2108
2109
2110
2111
2112
2113
2114
2115
2116
2117
2118
2119
2120
2121
2122
2123
2124
2125
2126
2127
2128
2129
2130
2131
2132
2133
2134
2135
2136
2137
2138
2139
2140
2141
2142
2143
2144
2145
2146
2147
2148
2149
2150
2151
2152
2153
2154
2155
2156
2157
2158
2159
2160
2161
2162
2163
2164
2165
2166
2167
2168
2169
2170
2171
2172
2173
2174
2175
2176
2177
2178
2179
2180
2181
2182
2183
2184
2185
2186
2187
2188
2189
2190
2191
2192
2193
2194
2195
2196
2197
2198
2199
2200
2201
2202
2203
2204
2205
2206
2207
2208
2209
2210
2211
2212
2213
2214
2215
2216
2217
2218
2219
2220
2221
2222
2223
2224
2225
2226
2227
2228
2229
2230
2231
2232
2233
2234
2235
2236
2237
2238
2239

